

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **63-255304**

(43)Date of publication of application : **21.10.1988**

(51)Int.Cl. **B22F 5/00**

(21)Application number : **62-089256** (71)Applicant : **KOBE STEEL LTD**

(22)Date of filing : **10.04.1987** (72)Inventor : **HORI YUJI**

(54) PRODUCTION OF POROUS METAL SINTERED BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a porous metal sintered body optimum for use as the negative electrode member of MCFC with high productivity by soaking a mixture of fibers which can be vanished by heating with powder or fibers of a first metal in a soln. contg. powder or fibers of a second metal, vanishing the vanishable fibers from the mixture by heating and sintering the powders or fibers of both the metals.

CONSTITUTION: Powder and/or fibers of Ni as a first metal are mixed with fibers which can be vanished by heating, e.g., cotton or nylon fibers. The mixture is soaked in a soln. contg. powder and/or fibers of Cr, Co or Al as a second metal. The mixture is then heated in an atmosphere of an oxidizing gas to vanish the vanishable fibers by burning. After the vanishing, the treating atmosphere is changed over to a reducing gas to reduce metal oxides produced in the vanishing stage and sintering is carried out to obtain a desired porous metal sintered body.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

75

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-255304

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)10月21日

B 22 F 5/00

1 0 1

B-7511-4K
C-7511-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 多孔質金属焼結体の製造方法

⑯ 特 願 昭62-89256

⑰ 出 願 昭62(1987)4月10日

⑱ 発 明 者 堀 井 雄 二 兵庫県西宮市松園町10-14

⑲ 出 願 人 株式会社神戸製鋼所 兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号

⑳ 代 理 人 弁理士 植木 久一

明 細 書

1. 発明の名称

多孔質金属焼結体の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 加熱消失可能な消失性繊維に第1の金属粉末及び／又は金属繊維を抄き込んで混抄体を得た後、第2の金属粉末及び／又は金属繊維を含む溶液中に前記混抄体を浸漬し、次いで該混抄体を加熱処理して上記消失性繊維を消失させると共に、前記第1の金属粉末及び／又は金属繊維と前記第2の金属粉末及び／又は金属繊維との相互の焼結を行なうことを特徴とする多孔質金属焼結体の製造方法。

(2) 前記第1の金属粉末及び／又は金属繊維がニッケルであり、前記第2の金属粉末及び／又は金属繊維がクロム、コバルト、アルミニウムから選ばれるいずれか1種である特許請求の範囲第1項に記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は多孔質金属焼結体の製造方法に関し、特に熔融炭酸塩型燃料電池用の負極部材として優れた性能を発揮する多孔質金属焼結体の製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

熔融炭酸塩型燃料電池（以下MCFCと略記する）は、エネルギー変換効率が高い一方で公害原因となる恐れが少なく、且つ高価な触媒を必要としない等の利点があることから、次世代の電源として有望視されており、現在は小規模な電池を組んで大規模化のための検討および電極材料やその他の構成材料の開発が進められている。

MCFCとは多孔質セラミックス等に保持させた電解質体を、ニッケルを主成分とする多孔質焼結体からなる2枚の電極によって挟み、一方の電極（正極）側にO₂とCO₂を含むガスを流すと共に他方の電極（負極）側にはH₂等の燃料ガスを供給し、燃料ガスの燃焼反応を電気化学的酸化および還元反応に分けて行なわせることによって化学反応のエネルギーを電気エネルギーに変換さ

せるものであり、電解質として混合炭酸塩（代表的なのは Li_2CO_3 と K_2CO_3 の混合物）が用いられ、発電効率の高いものとして実用化が期待されている。

MCFCの負極部材としては、熔融炭酸塩や雰囲気ガスに対する耐食性を有すると共に電極としての反応性が優れ更に低価格であること等の点から、ニッケル微粉末を薄板状に成形し還元雰囲気中で焼結してなる多孔質金属焼結体が用いられていた。しかしながらニッケル単独の多孔質金属焼結体では、電池の運転中の過剰の焼結（シンタリング現象）や、一定の応力に対して徐々に歪みが増加する現象（クリープ現象）等が生じていた。この為、多孔度や細孔径の減少による反応活性の低下、或は電解質体及び／又はセパレータの接触抵抗の増大等に原因して電池性能の低下を招き易いことが従来から指摘されていた。

この様な不都合を解消する為、上記NiにCr、Al、Co等の金属や Cr_2O_3 、 Al_2O_3 等の金属酸化物（これらを総括して

第2成分と呼ぶ）を少量添加し、シンタリング現象やクリープ現象の発生を抑制することが提案されており、既にその効果も実証されている。例えばCrやAl等を添加した場合には、焼成中若しくは電池運転条件下でこれらが酸化され、更に電解質である Li_2CO_3 と反応して最終的に LiCrO_2 や LiAlO_2 が生成し、これらがニッケル粒子表面に付着することによって上述した不都合な現象を防止するものと考えられる。

〔発明が解決しようとする問題点〕

MCFCの負極部材として用いられる多孔質金属焼結体中に要求される多孔度及び平均細孔径はほぼ決まっており、夫々多孔度：0.6～0.85程度、平均細孔径：4～6 μm 程度である。又ニッケルを原料として多孔質金属焼結体を製造する場合に用いられるニッケル粉末は、一般に数 μm 径のカルボニル法ニッケル粉末が多用されている。

従って、前記第2成分を添加する技術を基本的に採用するにしても、上述した条件は最低限満足される必要がある。

前記第2成分を添加する方法としては、従来から次の3通りの方法が実施されている。

①ニッケルと第2成分からなる合金の微粉末を作成し、この微粉末を焼結する方法。

②ニッケル及び第2成分の各微粉末を別個に作成し、これらを混合して焼結する方法。

③ニッケルの多孔質金属焼結体を作成した後、これに第2成分の化合物を含む溶液を含浸させ、引き続き加熱処理を行ない、第2成分をニッケルの多孔質金属焼結体の表面に付着させる方法。

しかしながら上記①～③の方法を採用したとしても、前述した多孔度等の条件を満足させようとすれば下記のような問題点が生じ、いずれも満足し得るものではなかった。

即ち上記①に示した方法を採用した場合には、希望する多孔質金属焼結体を得るには可及的均質に製造された合金粉末を用いる必要があり、材料コストが上昇する。又上記②の方法を採用した場合には、添加元素粉末をできるだけ細かくしてニッケル粉末と十分に混合する必要があるが、こ

の様な微粉末を得るのもやはり高価である。これらの①、②の方法に対し上記③に示した方法は、適当な塩の水溶液〔例えば $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液〕を用いることができ、又熱分解によって生成する金属酸化物が微細であることから最も好ましい方法と言われているが、この方法においては2回の加熱処理操作が必要となり生産性が劣るという欠点を有する。又この方法では、前記水溶液を乾燥する過程で、溶解した塩が溶媒と共に移動し、ニッケルの多孔質金属焼結体上に不均一に分布するという不都合な現象も認められた。即ち塩の分布が不均一のままに熱処理が行なわれると、実際に電極等として使用する際に、耐シンタリング性や耐クリープ性において位置によるばらつきが生じ、不均等に収縮するなど好ましくない。

本発明は上記の様な事情に着目してなされたものであって、その目的とするところは、上述した様な不都合を回避し、特にMCFCの負極部材として最適な多孔質金属焼結体を生産性よく製造する方法を提供することにある。

〔問題点を解決する為の手段〕

上記目的を達成し得た本発明とは、加熱消失可能な消失性繊維に第1の金属粉末及び／又は金属繊維を抄き込んで混抄体を得た後、第2の金属粉末及び／又は金属繊維を含む溶液中に前記混抄体を浸漬し、次いで該混抄体を加熱処理して上記消失性繊維を消失させると共に、前記第1の金属粉末及び／又は金属繊維と前記第2の金属粉末及び／又は金属繊維との相互の焼結を行なう点に要旨を有する多孔質金属焼結体の製造方法である。

〔作用〕

本発明は上述の如く構成されるが、要は、加熱により消失可能な消失性繊維の水分散液中に、ポリアクリルアミドの如き凝集定着剤と共に第1の金属粉末を加え、該金属粉末を消失性繊維に吸着させた状態で抄紙することによって混抄体を得るか、或は第1の金属繊維と消失性繊維を混抄して混抄体を得、得られた混抄体を、第2の金属粉末及び／又は金属繊維を含む溶液中に浸漬し、次いでこの混抄体を加熱処理することにより消失性繊維

を消失させると共に、前記第1、2の金属粉末及び／又は金属繊維相互を焼結一体化せしめ、消失性繊維の存在していた部分を空隙として残すことにより多孔質の金属焼結体を得るものである。従って第1、2の金属粉末及び／又は金属繊維と消失性繊維の混抄比率を調整することによって任意の多孔度を有する金属焼結体を1回の加熱処理で得ることができる。しかもこの焼結体は、均一な混抄状態から消失性繊維を消失せしめたものであるから、全体に亘って均一な多孔性を有するものとなり、且つ第1、2の金属粉末及び／又は金属繊維は焼結によって相互に3次元的に接合しあったものとなり、強度的にも優れたものとなる。また消失性繊維の径や金属粉末及び／又は金属繊維の直径や長さ等を調整することによって、所望の孔径を有する多孔質金属焼結体を得ることができ、更には混抄体の肉厚を変えることによって任意の厚さの多孔質金属焼結体を得ることができる。

本発明で使用する消失性繊維は、前述の如く加熱処理によって消失し得るものであれば種類の如何を問うものではなく、木綿、麻、羊毛等の各種天然繊維、再生セルロース繊維、ナイロン、ポリエステル等の各種合成繊維、あるいは炭素繊維、更にはバルブ等のすべてを使用することができるが、金属粉末や金属繊維を効率良く定着させるうえで最も好ましいのは植物性天然繊維及びバルブである。

また混抄体の製造には格別特殊な技術が要求される訳ではなく、従来から一般に採用されている紙や繊維質ボード等の製法に準じて実施すればよく、この場合原料として金属粉末を使用するときは消失性繊維への定着率を高めるためポリアクリルアミドの様な高分子定着剤を併用することが望まれる。

本発明の製造対象物としては基本的にMCFCの負極部材を想定したものであり、従って本発明の効果が最も有効に達成されるのは、本発明方法を実施して上記負極部材を製造した場合である。そしてこの場合には、前述した理由によって、第1の金属粉末及び／又は金属繊維としてはニッケルが最適であり、これに対応させて第2の金属粉末及び／又は金属繊維としてはクロム、コバルト、アルミニウムから選ばれるいずれか1種を用いるのが最も好ましい。しかしながら本発明方法は負極部材を製造する場合だけに限らず、MCFCにおける他の部材を製造する場合にも有効に応用される。従って第1、2の金属粉末及び／又は金属繊維は部材の用途に応じて様々のものが使用できる。例えば金属触媒や担体用として多孔質金属焼結体を製造する場合は、第1の金属粉末及び／又は金属粉末として鉄を用い、第2の金属粉末及び／又は金属繊維としてクロムを用いる様にしてもよい。

本発明においては上述した構成から明らかである様に、第2の金属粉末及び／又は金属繊維は溶媒に溶け込んだイオンとして混抄体に供給される必要があるが、その具体的方法としては例えば $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 等の塩を水溶液中に溶解し、この水溶液中に混抄体を浸漬する様に

本発明においては上述した構成から明らかである様に、第2の金属粉末及び／又は金属繊維は溶媒に溶け込んだイオンとして混抄体に供給される必要があるが、その具体的方法としては例えば $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 等の塩を水溶液中に溶解し、この水溶液中に混抄体を浸漬する様に

すればよい。又この場合の溶媒としては水だけに限らず、エタノール等の有機溶媒を用いることもできる。

尚本発明においても前記従来技術③と同様に、加熱処理の前に混抄体を乾燥させるのであるが、この際従来技術③で示した様な不都合な現象は認められない。即ち従来技術③においては前述した様に、水溶液を乾燥する過程で、溶解した塩が溶媒と共に移動し、ニッケルの多孔質金属焼結体上に不均一に分布するという現象が見られたのであるが、本発明方法ではこの様な不都合な現象はほとんど認められず、大幅に改善されることとなった。これは塩の大部分が混抄体（特に消失性繊維）内に保持されて存在し、塩が溶媒と共に不本意に流動するのが阻止される為と考えられる。

一方本発明における加熱処理の一般的な方法を例示すると次の通りである。

①混抄体を酸化性ガス雰囲気中で加熱して消失性繊維を燃焼消失せしめ、次いで処理雰囲気を還元性ガスに切換え、燃焼消失工程で生じ

い。これは消失性繊維の消失が容易且つ確実に行なえること、及び酸化された第1の金属粉末及び／又は金属繊維の再還元が容易に達成されるからである。

尚焼結の為の温度は金属の種類によって異なり、例えばニッケルのみの焼結であれば800～1000℃程度で十分であるが、本発明の場合はニッケルの焼結を妨げるAl₂O₃やCr₂O₃等がニッケル粒子間に介在することになるので、焼結温度は1000～1200℃程度にまで上げることが好ましく、更に好ましくは1100～1200℃程度とすることである。即ち1000℃未満では十分な焼結強度が得られず、一方1200℃を超えると過焼結となり多孔度が低下し過ぎる恐れがある。

【実施例】

ニッケル微粉末（インコ社製：カルボニルNi-123）と直径10～20μmの木材バルブを66：32（重量比）の割合で含む、厚み1.12mmの混抄体を常法に従って作成した。得られ

た金属酸化物を還元すると共に焼結させる方法。

この方法は酸化物が水素等の還元性ガスによって容易に還元される金属（ニッケル等）を用いる場合には特に効果的である。

②混抄体をCO₂ガス雰囲気中またはCO₂を含むガス雰囲気中で加熱し、消失性繊維を熱分解させると共に残留する炭素は（C + CO₂ → 2CO）の反応によって除去し、次いで雰囲気ガスを還元性ガス（主として水素）に切換え、消失性繊維の消失過程で生成した金属酸化物を還元しつつ焼結させる方法。

この方法は前記①の方法に比べると消失性繊維消失工程で金属の酸化が進みにくいので、酸化され易い金属粉末や金属繊維を使用する場合に適した方法である。

上記①、②の加熱処理方法は本発明を限定する性質のものではないが、本発明方法における加熱処理方法としては①の方法が簡便であり好まし

た混抄体を、Al換算で2重量%の濃度のAl（NO₃）水溶液に浸漬させた後取り出し、直ちに冷風で乾燥させた。そして再び前記水溶液に浸漬させて乾燥させた。乾燥させた後の混抄体における最終的なAl添着量は、ニッケルに対して2.3重量%（Al₂O₃換算）であった。

この混抄体を管状炉内へ装入し、空気を流しつつ300℃/時間の昇温速度で900℃まで温度を上げた後、流通ガスを水素に切り換え、引き続きその温度を2時間保持してから冷却して取り出し、得られた焼結体の特性を調査した。

一方最高温度を1000℃、1100℃、1200℃まで上昇した場合についても、同様の実験を行なった。

これらの結果を総括して、下記第1表に示す。尚第1表中、多孔度及び平均孔径に関する数値は水銀圧入法によって得られたものである。

（以下余）



第 1 表

焼結温度 (℃)	多孔度	平均孔径 (μm)	カーボン濃度 (ppm)	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 重量比
900	0.81	6.3	10 以下	0.021
1000	0.73	5.6	〃	測定せず
1100	0.66	5.7	〃	0.019
1200	0.62	5.1	〃	0.023

(以下余



平均孔径及び多孔度はいずれの焼結体も十分であると考えられるが、加熱温度を900℃とした場合に得られた焼結体では、強度が十分でなく取扱いに注意を要した。これに対し、1000℃以上の加熱温度で得られた焼結体、特に1100℃、1200℃の加熱温度で得られた焼結体については強度上の問題は認められなかった。殊に本発明方法によって得られた焼結体をMCCFの負極部材として用いる場合には、その適当な多孔度(0.6~0.65程度)をも考慮すると、加熱温度は1200℃程度が限度と考えられる。

尚第1図は1000℃の加熱温度によって得られた焼結体の一部を抜粋して示す図面代用SEM写真(走査型電子顕微鏡写真)であるが、この第1図から明らかな様に、ニッケル粒子上にAl(Al_2O_3 として)が均等に付着しているのが判断できる。

〔発明の効果〕

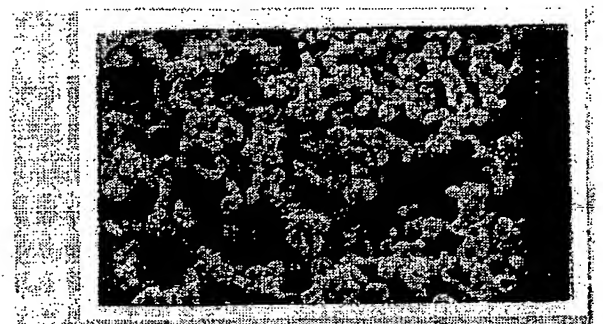
以上述べた如く本発明によれば、上述の構成を採用することによって、主にMCCFの負極部材

として有用な多孔質金属焼結体が1回の加熱処理で得られることとなった。

4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例で得た多孔質金属焼結体の走査型電子顕微鏡写真である。

第 1 図



出願人 株式会社神戸製鋼所

代理人 弁理士 植木久

